

特開平9-127307

(43) 公開日 平成9年(1997)5月16日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 1/11			G 0 2 B 1/10	A
C 0 9 D 171/02	PLQ		C 0 9 D 171/02	PLQ
H 0 4 N 5/72			H 0 4 N 5/72	A

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21) 出願番号	特願平8-200164	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成8年(1996)7月30日	(72) 発明者	近藤 洋文 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平7-224063	(72) 発明者	花岡 英章 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(32) 優先日	平7(1995)8月31日	(72) 発明者	植田 充紀 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)

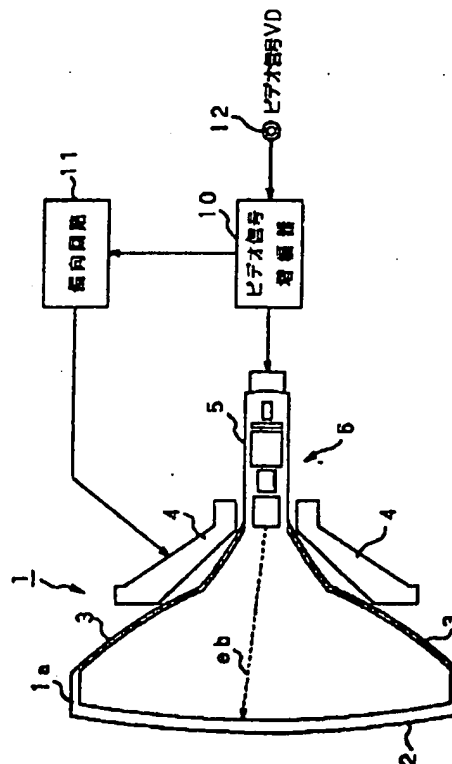
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルター及び表示装置

(57) 【要約】

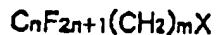
【課題】 手垢、水垢等の汚染防止効果があり、かつ上記潤滑剤の効果により、滑り性、耐磨耗性に優れた反射防止フィルターおよび表示装置を提供する。

【解決手段】 本発明の反射防止フィルターは、透明基材上に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素あるいは末端に極性基を持つパーフルオロ炭素の少なくともいずれかが被覆されてなる。また、本発明の表示装置1は、表示画面2及び/又はその前面板の表面に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素あるいは末端に極性基を持つパーフルオロ炭素の少なくともいずれかが被覆されてなる。



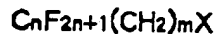
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基材上に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテルが被覆されてなることを特徴とする反射防止フィルター。 \*



(但し、Xは極性基を表す。また、nは1~12までの整数、mは0以上の整数である。)

【請求項3】 表示画面及び/又はその前面板の表面に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテルが被覆されてなることを特徴とする表示装置。 \*



(但し、Xは極性基を表す。また、nは1~12までの整数、mは0以上の整数である。)

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐久性、耐熱性、耐衝撃性の反射防止膜を有する反射防止フィルター、および、表示画面及び/又はその前面板の表面に反射防止膜が形成される表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 透明材料を通して物を見る場合、反射光が強く、反射像が明瞭であることはわずらわしく、例えば眼鏡用レンズではゴースト、フレアなどと呼ばれる反射像を生じて眼に不快感を与えたりする。また、ルッキンググラスなどではガラス面上の反射した光のために内容物が判然としない問題が生じる。

【0003】 従来より反射防止のために屈折率が基材と異なる物質を、真空蒸着法などにより基材上に被覆形成する方法が行われていた。この場合反射防止効果をもっとも高らしめるためには、基材を被覆する物質の厚みの選択が重要であることが知られている。

【0004】 例えば、単層被膜においては、基材より低屈折率の物質を光学的薄膜を対象とする光波長の1/4ないしはその奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えることが知られている。

【0005】 ここで、光学的薄膜とは被膜形成材料の屈折率と該皮膜の膜厚の積で与えられているものである。さらに複層の反射防止層の形成が可能であり、この場合の膜厚の選択に関していくつかの提案がなされている(光学技術コンタクトVol. 9, No. 8, pp17(1971))。

【0006】 一方、特開昭58-46301号公報、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報には前記光学的薄膜の条件を満足させる複層からなる反射防止膜を液状組成物を用いて形成する方法について記載されている。

【0007】 近年になって、軽量安全性、取扱い易さな

\* 【請求項2】 透明基材上に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に化1で表される化合物が被覆されてなることを特徴とする反射防止フィルター。

【化1】

※ 【請求項4】 表示画面及び/又はその前面板の表面に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に化2で表される化合物が被覆されてなることを特徴とする表示装置。

【化2】

どの長所を活かして、プラスチックを基材とした反射防止性を有する光学物品が考案され、実用化されており、そしてその多くは、表層膜に二酸化珪素を有する膜の構成が採用されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 蒸着法により形成された反射防止膜は、被膜形成材料が主として無機酸化物あるいは無機ハロゲン化合物であり、プラスチック基材において、反射防止膜は本質的には高い表面硬度を有する反面、手垢、指紋、汗、ヘアークリッド、ヘアースプレーなどによる汚れが目立ちやすく、また、とれにくいという欠点があった。さらには、表面のすべりが悪いために傷が太くなるなどの問題点を有している。

【0009】 また、水に対する濡れ性が大いいために雨滴、水の飛沫が付着すると大きく広がり、眼鏡レンズ等においては大面積にわたって物体がゆがんで見えるなどの問題点があった。

【0010】 特開昭58-46301号公報、特開昭59-49501号公報、特開昭59-50401号公報に記載の反射防止膜においても、硬い表面硬度を付与するためには、最表層膜中にシリカ微粒子などに代表される無機物を30重量%以上含まれることが必要であるが、このような膜組成から得られる反射防止膜には表面のすべりが悪く、布などの摩擦によって傷つき易いなどの問題点を有している。

【0011】 これらの問題点を解消する目的で各種の表面処理剤が提案され、市販されているが、いずれも水や各種の溶剤によって溶解するために一時的に機能を付与するものであり、永続性がなく耐久性に乏しいものであった。

【0012】 また、特開平3-266801号公報には親水性を付与するために、フッ素系樹脂を形成させる報告がある。

【0013】 しかしながら、これらのフッ素系樹脂で表

面を処理すると、確かに撥水性は高まるものの十分であるとは言えない。また、耐摩擦性あるいは耐摩耗性に対しても不足している。

【0014】そこで、本発明は、手垢、水垢等の汚染防止効果があり、潤滑剤の効果により、滑り性、耐摩耗性に優れた反射防止フィルターおよび表示装置を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意研究の結果、透明基材上に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜を設け、さらに、この反射防止膜表面に、末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つパーフルオロ炭素あるいは末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素を被覆させると、手垢、水垢等に対する汚染防止効果が付与されるとともに、これら化合物の潤滑効果により、滑り性、耐摩耗性が改善されるとの知見を得るに至った。

【0016】本発明の反射防止フィルターおよび表示装置はこのような知見に基づいて完成されたものである。

【0017】すなわち、本発明にかかる反射防止フィルターは、透明基材上に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つパーフルオロ炭素あるいは末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素の少なくともいずれかが被覆されていることを特徴とする。

【0018】他方、本発明にかかる表示装置は、表示画面及び／又はその前面板の表面に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つパーフルオロ炭素あるいは末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素の少なくともいずれかが被覆されていることを特徴とする。

【0019】ここで、反射防止フィルターあるいは表示装置に被覆される反射防止膜は、 $\text{SiO}_2$ の単層膜であっても、 $\text{SiO}_2$ 膜と他の無機物膜を組み合わせた多層膜であっても良い。

【0020】多層膜とする場合、表層膜より下層を形成する物質の膜構成は、要求される性能、例えば耐熱性、反射防止性、反射光色、耐久性、表面硬度などによって実験的に定められるべきものである。

【0021】また、これらの反射防止膜を形成する二酸化珪素を含めた各無機物の被膜化方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法等、いわゆるPVD (Physical Vapor Deposition) 技術によればよい。

【0022】このPVD技術に適した無機物としては、 $\text{SiO}_2$ 以外に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 、さらには $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 混成材料等の無機酸化物が好ましく適用される。

【0023】反射防止膜を $\text{SiO}_2$ 膜とこれら無機物膜の多層構造とする場合、反射防止膜の最も外表層膜は $\text{SiO}_2$ 膜であることが好ましい。 $\text{SiO}_2$ 膜以外の場合には十分な表面硬度が得られないばかりか、本発明の目的である耐汚染性、耐擦傷性の向上、さらにはこれら性能の耐久性が顕著に現れない。

【0024】また、表層膜の膜厚は、反射防止効果以外の要求性能によってそれぞれ決められるべきものであるが、特に、反射防止効果を最大限に発揮させる目的には表層膜の光学的薄膜を対象とする光波長の $1/4$ ないしはその奇数倍に選択することが極小の反射率すなわち極大の透過率を与えるという点から好ましい。

【0025】一方、前記表層膜の下層部については特に限定されない。すなわち、表層膜を直接基材上に被膜形成させることも可能であるが、反射防止効果をより顕著なものにするためには、基材上に表層膜より屈折率の高い被膜を1層以上被覆することが有効である。これら複層の反射防止膜の膜厚及び屈折率の選択に関してもいくつかの提案がなされている(光学技術コンタクトVol. 9, No. 8, pp17, [1971])。

【0026】本発明はこれらの実質的に表層膜が二酸化珪素からなる単層または多層の反射防止膜の表面に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つパーフルオロ炭素あるいは末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素が被覆されるものである。

【0027】このうち末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテルとは、末端に長鎖アミノ基を有するカルボン酸塩が好ましいが、特にこれに限定されるものではない。また、かかる末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテルの分子量は、特に限定されないが、安定性、取扱い易さの点から、数平均分子量で500から1万、更に好ましくは600から5000のものが使用される。

【0028】本発明のパーフルオロポリエーテルの繰返し単位構造を以下の構造式に示すが、これに必ずしも限定されるものではない。

【0029】すなわち、単官能パーフルオロポリエーテルとしては、化3～化5等で表されるものが挙げられる。

【0030】

【化3】



【0031】

【化4】



【0032】

【化5】



【0033】また、多官能パーフルオロポリエーテルとしては、化6等で表されるものが挙げられる。

【0034】

【化6】



(但し、Xは極性基を表す。また、nは1~12までの整数、mは0以上の整数である。)

【0038】この化7において極性基Xとしては、例えば、アミノ基、アミン、アミド基、イミド基、カルボキシ基、メルカプト基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボン酸無水物、エーテル基、カルボン酸アミン塩、エステル基、水酸基、アルコキシシラノ基、アルコキシチタノ基等が挙げられる。このうち末端に長鎖アミノ基を有するカルボン酸塩あるいはアミンが、SiO<sub>2</sub>膜との吸着特性の点から好ましい。但し、パーフルオロ炭素(m=0)の場合には、メルカプト基、アミン、水酸基といった水素結合を生ずるものは不安定であるため避けることが望ましい。

【0039】疎水基であるパーフルオロ炭素部分あるいは部分フッ素化炭化水素部分は、フッ素を含有していることによって反射防止膜の表面エネルギーを減少させ、撥水性を高めるように作用する。

【0040】この疎水基部分においてフッ素化炭素の鎖数nは1~12に規制される。このフッ素化炭素の鎖数nが小さいと表面エネルギーを低める効果が小さく、反射防止膜の撥水性を十分に改善することができない。また、この数nが大きいのものは合成が難しく、實際上入手が困難である。なお、フッ素化炭素の鎖数nのより好ましい範囲は、3~12である。

【0041】また、特に疎水基が部分フッ素化炭化水素である場合、炭化水素鎖の炭素数mは、安定性、溶剤への溶解性、取り扱い易さ等の点から6~30であるのが好ましく、さらに12~22であるのが好ましい。また、合成の容易さを考えると、12~20であるのが好ましい。炭化水素鎖の炭素数mをこの範囲とすると、当該部分フッ素化炭化水素が、トリフルオロ炭素を最表面に存在せしめるように配向する。これによって反射防止膜の表面エネルギーがさらに減少し、撥水性が改善されることになる。なお、従来、反射防止膜の表面処理に用いられていたフッ素樹脂には配向性が見られず、このような作用を得ることができない。

【0042】これらパーフルオロポリエーテル、部分フッ素化炭化水素、パーフルオロ炭素からなる被膜の膜厚については、特に、限定されるものではないが、反射防止性と水に対する静水接触角とのバランスおよび表面硬度との関係から0.5nmから10nmが好ましい。



【0035】但し、化3~化6においてl, m, n, k, p, qは1以上の整数である。

【0036】一方、末端に極性基を持つパーフルオロ炭素あるいは末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素は化7で表される。

【0037】

【化7】

\*

【0043】次に、塗布方法としては通常のコーティング作業で用いられる方法が適用可能であるが、反射防止効果の均一性、さらには反射干渉色のコントロールという観点からスピン塗布、浸漬塗布、カーテンフロー塗布、スプレー塗布などが好ましく用いられる。また、作業性の点から紙、布などの材料に液を含浸させて塗布流延させる方法も好ましく使用される。

【0044】これらの有機含有硬化性物質は、通常揮発性溶剤に希釈して塗布される。溶媒として用いられるものは、特に限定されないが、使用にあたっては組成物の安定性、SiO<sub>2</sub>膜に対する濡れ性、揮発性などを考慮して決められるべきである。長鎖炭化水素を含有しないパーフルオロポリエーテルあるいはパーフルオロ炭素の場合には、フロンあるいはパーフルオロアルカン系の溶剤に限られる。長鎖炭化水素を含有する部分フッ素化炭化水素では、炭化水素系溶剤等を含めた通常の有機溶剤を1種単独あるいは2種以上を混合して使用することができる。

【0045】本発明においてプラスチック基材とは、有機高分子からなる基材であればいかなるものでも良い、透明性、屈折率、分散などの光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性などの諸物性からみて特にポリメチルメタクリレートおよびその共重合体、ポリカーボネート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート(CR-39)、(臭素化)ビスノールフェノールAのジ(メタ)アクリレート重合体およびおよびその共重合体、(臭素化)ビスフェノールAのモノ(メタ)アクリレートのウレタン変性モノマーの重合体およびおよびその共重合体、ポリエステル特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよび不飽和ポリエステル、アクリロニトリル-スチレン共重合体、塩化ビニル、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが好ましい。また、アラミド(芳香族ポリアミド)系樹脂の使用も可能である。

【0046】さらにハードコートなどの被膜材料で被覆された上記のプラスチック基材とした反射防止膜にも好ましく適用できる。

【0047】特に、本発明の無機物からなる反射防止膜の下層にある被膜材料によって付着性、硬度、耐薬品

性、耐久性、染色性等の諸物性を向上させることが可能である。

【0048】また、硬度向上のためにはこれまでプラスチックの表面高硬度化被膜として知られる各種の材料を適用したものをを用いることができる(特公昭50-28092号公報、特公昭50-28446号公報、特公昭50-39449号公報、特公昭51-24368号公報、特開昭52-112698号公報、特公昭57-2735号公報)。さらには、(メタ)アクリル酸とペンタエリスリトールなどから得られるアクリル系架橋物であつても良い。

【0049】なお、上記パーフルオロポリエーテル、パーフルオロ炭素あるいは部分フッ素化炭化水素を塗布するに際しては、塗布されるべき反射防止膜の表面は清浄化されていることが好ましく、清浄化に際しては界面活性剤による汚れ除去、さらには有機溶剤による脱脂、フレオンによる蒸気洗浄などが適用される。また、密着性、耐久性の向上を目的として各種の前処理を施すことも有効な手段である。特に、好ましく用いられる方法としては、活性化ガス処理、酸、アルカリなどによる薬品

処理などが挙げられる。

【0050】本発明によって得られる反射防止フィルターは通常の反射防止膜より汚れにくく、汚れが目立たない。さらには、汚れがとれやすい。あるいは、表面のすべりが良好なために傷がつきにくいなどの長所を有し、かつこれらの性能に加えて摩擦に関しても耐久性があるということから、表示素子用として使用される。

【0051】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的な実施の形態について図面に基づいて説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0052】本実施の形態は、陰極線管(以下CRTと呼ぶ)を備えた表示装置に適用したものである。このようなCRTを用いた表示装置として、例えばモノクロームCRTを用いた表示装置の要部の基本的構成は、図1に示すようになっている。この図1において、CRT1は、内部が真空中に保たれ、内面に蛍光体が塗布されたパネル部2と、内面に設けられた導電膜により電子ビーム走行空間を等電位に保つと共に外面の導電膜との間で高耐電圧の平滑コンデンサを形成するファンネル部3と、電子銃6が内部に設けられたネック部5とを有してなる。

【0053】端子12を介して供給されたビデオ信号VDは、ビデオ増幅器10にて増幅され、電子銃6に送られる。当該電子銃6からはビデオ信号VDに応じた電子ビームedが発射される。また、偏向回路11は、ビデオ増幅器10においてビデオ信号VDから取り出された水平、垂直同期信号に応じて偏向ヨーク4を駆動する。上記電子銃6から発射された電子ビームedは、上記偏向回路11により駆動される偏向ヨーク4から発生する

磁界によって軌道を曲げられ、上記パネル部2内面の蛍光面を走査しながら、当該蛍光面の蛍光体を発光させる。なお、この図1の場合の電子ビームedの走査方向は、紙面に対し垂直方向となる。

【0054】このような表示装置において、表示画面及び/又はその前面板の表面に二酸化珪素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、前記反射防止膜の表面に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つパーフルオロ炭素あるいは末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素の少なくともい

ずれかが被覆されてなる。

【0055】具体的には以下の実施例の場合のように製造した。

【0056】なお、本実施の形態は、CRT1のパネル部である上記表示画面2に上記被膜を形成したが、本発明は、上記表示画面2の前面板に被膜を形成するものであつてもよく、さらに、上記表示画面2と上記前面板の両方に被膜するものでもよい。また、本発明は、CRTを有する表示装置の他、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、発光ダイオードディスプレイなどのOA機器に広く適用されるものである。

【0057】

【実施例】以下、反射防止フィルターの製造方法の一実施例を具体的に説明する。なお、実施例中の部数は重量部を表す。

【0058】まず、次のようにして反射防止膜を形成した。

【0059】＜反射防止膜の作製＞基材として厚さ100 $\mu$ mの透明なポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いた。このポリエチレンテレフタレート(PET)の片面に反射防止膜として真空蒸着法により、厚さ120nmのITOをプレ蒸着し、その上にSiO<sub>2</sub>膜を20nmの厚さで蒸着形成した。

【0060】そして、このようにして形成した反射防止膜に対する表面処理の効果を検討した。

【0061】実施例1

表1に示すパーフルオロポリエーテル(潤滑剤1:数平均分子量2000)0.4部に、ヘキサン380部、アルコール20部をそれぞれ添加混合し、均一な溶液としたのち、さらにメンブランフィルターでろ過を行ってコーティング組成物を得た。

【0062】このコーティング組成物を、反射防止膜の表面に5cm/min引き上げ速度でディップコーティングし、反射防止性を有する光学部品を得た。

【0063】実施例2～実施例10

潤滑剤1の代わりに表1に示す潤滑剤2～潤滑剤10を使用すること以外は実施例1と同様にして反射防止膜にコーティング処理を行った。

【0064】実施例11～実施例20

潤滑剤1の代わりに表2に示す潤滑剤11～潤滑剤20

を使用すること以外は実施例1と同様にして反射防止膜にコーティング処理を行った。

#### 【0065】比較例1

反射防止膜にコーティング処理を行わなかった例である。

#### 【0066】比較例2～比較例5

潤滑剤1の代わりに表3に示す化合物を使用すること以外は実施例1と同様にして反射防止膜にコーティング処理を行った。

【0067】そして、これらのコーティング処理を行った反射防止膜について以下の評価を行った。

#### 【0068】(a) 耐汚染性試験

水道水5mlをフィルター面にしたたせ、室温雰囲気下で48時間放置した後、布で拭いた時の水垢の残存状態を観察した。水垢が除去できた時を良好とし、除去できなかった時を不良とした。

#### 【0069】(b) 表面すべり性

鉛筆で表面を引っかいたときの引っかかり具合を評価し\*

\*た。判定方法は次の通りである。後述する表1～表3において、○、△、×は、各々以下の意味内容を示す。○=まったく引っかからない；△=強くすると引っかかる；×=弱くしても引っかかる

#### 【0070】(c) 耐摩耗性試験

防止膜表面をスチールウール10000、200g荷重下で30回擦った後傷が付くかどうかで確認した。○=まったく付かない；△=細かく傷が付く；×=傷が著しい

#### 【0071】(d) 手垢の付きにくさ

手垢の付きにくさについて、目視で評価した。

【0072】○=手垢が付いてもめだたない；△=付くが簡単に除去できる；×=付いた跡が目立つ  
以上の評価結果を、潤滑剤の構造と併せて表1～表3に示す。なお、表1中の潤滑剤1～潤滑剤10の数平均分子量はいずれも2000である。

#### 【0073】

【表1】

	潤滑剤	分子構造	耐汚染性	表面すべり性	耐摩耗性試験	手垢の付きにくさ
実施例1	潤滑剤1	$RN^+H_3O^+OCCF_2(CF_2O)_n(C_2F_4O)_mCF_2COO^-N^+H_3R$	良好	○	○	○
実施例2	潤滑剤2	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2COO^-N^+H_3R$	良好	○	○	○
実施例3	潤滑剤3	$F(CFCF_2O)_nCF_2CF_2COO^-N^+H_3R$	良好	○	○	○
実施例4	潤滑剤4	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2COO^-N^+H_3R_1$	良好	○	○	○
実施例5	潤滑剤5	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2COO^-N^+H_3R_2$	良好	○	○	○
実施例6	潤滑剤6	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2COO^-N^+H_3R_3$	良好	○	○	○
実施例7	潤滑剤7	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2COO^-N^+H_3R_4$	良好	○	○	○
実施例8	潤滑剤8	$F(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2COO^-N^+H_3R_5$	良好	○	○	○
実施例9	潤滑剤9	$HOCH_2CF_2(CF_2O)_n(C_2F_4O)_mCF_2CH_2OH$	良好	○	△	○
実施例10	潤滑剤10	$HOCOCF_2(CF_2O)_n(C_2F_4O)_mCF_2COOH$	良好	○	△	○

ここで、 $R=C_{16}H_{37}$ ; $R_1=C_{14}H_{29}$ ; $R_2=C_{10}H_{21}$ ; $R_3=C_{18}H_{33}$ ; $R_4=C_{18}H_{37}C_6H_5$ ; $R_5=C_{18}H_{37}C_6H_{11}$

#### 【0074】

※ ※ 【表2】

	潤滑剤	分子構造	耐汚染性	表面すべり性	耐摩耗性試験	手垢の付きにくさ
実施例11	潤滑剤11	$CF_3(CF_2)_9CH_2NH_2$	良好	○	○	○
実施例12	潤滑剤12	$CF_3(CF_2)_9COOH$	良好	○	○	○
実施例13	潤滑剤13	$CF_3(CF_2)_9CH_2SH$	良好	○	○	○
実施例14	潤滑剤14	$CF_3(CF_2)_9CH_2OH$	良好	○	○	○
実施例15	潤滑剤15	$CF_3(CF_2)_9COO^-N^+H_3CH_2(CF_2)_9CF_3$	良好	○	○	○
実施例16	潤滑剤16	$CF_3(CF_2)_9(CH_2)_{10}NH_2$	良好	○	○	○
実施例17	潤滑剤17	$CF_3(CF_2)_{11}CONH_2$	良好	○	○	○
実施例18	潤滑剤18	$CF_3(CF_2)_9COO^-N^+H_3CH_2(CH_2)_9CH_3$	良好	○	○	○
実施例19	潤滑剤19	$CF_3(CF_2)_{11}CONH(CH_2)_{17}CH_3$	良好	○	△	○
実施例20	潤滑剤20	$CF_3(CF_2)_{11}COOCH_3$	良好	○	△	○

#### 【0075】

【表3】

	比較例に使用した表面被覆剤	耐汚染性	表面すべり性	耐摩耗性試験	手垢の付きにくさ
比較例1	被覆剤なし	不良	×	×	×
比較例2	ポリテトラフルオロエチレン	良好	△	×	○
比較例3	ポリビニリデンフルオライド	良好	△	×	○
比較例4	テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体	良好	△	×	○
比較例5	クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体	良好	△	×	△

【0076】このように実施例1～実施例10では末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテルを使用しており、実施例11～実施例16では末端に極性基を持つ部分フッ化炭化水素を使用している。また、実施例17～実施例20では末端に極性基を持つパーフルオロ炭素を使用している。これら化合物で処理した実施例1～実施例20の反射防止膜は、いずれも耐汚染性、耐すべり性、耐摩耗性試験、手垢の付きにくさのすべてについて、優れた結果が得られた。

【0077】これに対して、比較例1～比較例5では、耐汚染性、耐すべり性、耐摩耗性試験、手垢の付きにくさのすべてを満たすものは得られなかった。

【0078】このことから、末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、末端に極性基を持つ部分フッ素化炭化水素あるいは末端に極性基を持つパーフルオロ炭素は、手垢、水垢等による反射防止膜の汚染を防止する効果があり、また反射防止膜に潤滑剤性を付与し、滑り性、耐摩耗性が改善できることがわかった。

【0079】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明にかかる反射防止フィルターは、透明基材上に二酸化珪

素を主体とする単層または多層の反射防止膜が設けられ、この反射防止膜に末端に極性基を持つパーフルオロポリエーテル、が被覆されてなることから、以下のような効果が得られる。

【0080】(1) 指紋手垢などによる汚れがつきにくく、又、目立ちにくい。

(2) 水垢などが付着して、乾燥されても容易に除去することが可能である。

(3) 表面すべり性が良好である。

(4) ほこりなどの汚れがつきにくく、使用性が良い。

(5) 摩擦あるいは摩耗に対する耐久性がある。

【0081】他方、本発明にかかる表示装置は、表示画面及び／又はその前面板の表面に上記被膜が形成されてなるものであるから、上記(1)から(5)までの各効果が得られる。

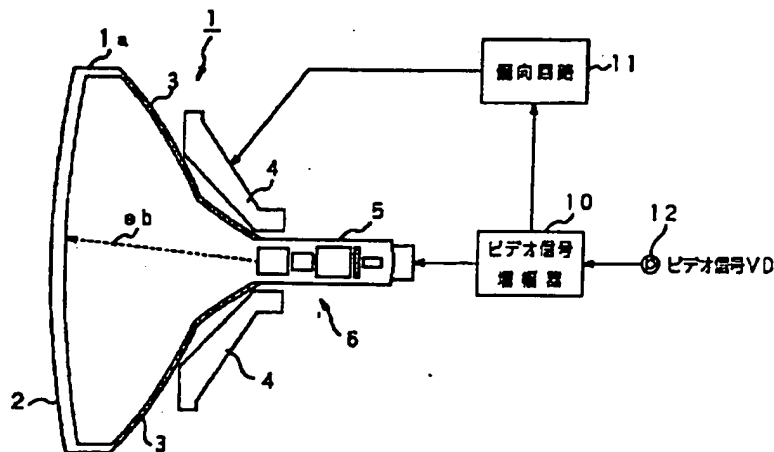
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した表示装置の一構成例を示す図である。

【符号の説明】

1 CRT (陰極線管)、2 パネル部 (表示画面)

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 小林 富夫  
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ  
ー株式会社内



**J.P. Hei. 9 - 127307**

(19) Patent Office of Japan (JP)

(12) Kokai (Laid Open) Patent Application (A)

(11) Laid Open Patent Publication Number : J.P. Hei. 9 - 127307

(43) Date of Publication of an Unexamined Patent : May 16, Heisei 9

(51) Int. Cl <sup>6</sup>	Classification	Internal Filing Codes	FI	
G 0 2 B 1/11			G 0 2 B 1/10	A
C 0 9 D 171/02	PLQ		C 0 9 D 171/02	PLQ
H 0 4 N 5/72			H 0 4 N 5/72	A

Examination Request : Not Request

Number of Claims : 4 OL (total of 8 pages in the Japanese original)

(54) Title of the Invention : Antireflective Filter and Display Equipment

(21) Application Number : J.P. Hei. 8 - 200164

(22) Application Date : July 30, Heisei 8 (1996)

(31) Priority Application Number : J.P. Hei. 7 - 224063

(32) Priority Date : August 30, Heisei 7 (1995)

(33) Priority Country : Japan (JP)

(71) Assignee and Address : 000002185

Sony Corporation

6-7-35 Kitashinagawa Shinagawa-ku, Tokyo-To

(72) Inventor and Address : Hirobumi Kondo

Sony Corporation

6-7-35 Kitashinagawa Shinagawa-ku, Tokyo-To

(72) Inventor and Address : Hideaki Hanaoka

Sony Corporation

6-7-35 Kitashinagawa Shinagawa-ku, Tokyo-To

(72) Inventor and Address : Atsunori Ueda

Sony Corporation

6-7-35 Kitashinagawa Shinagawa-ku, Tokyo-To

(72) Inventor and Address : Tomio Kobayashi

Sony Corporation

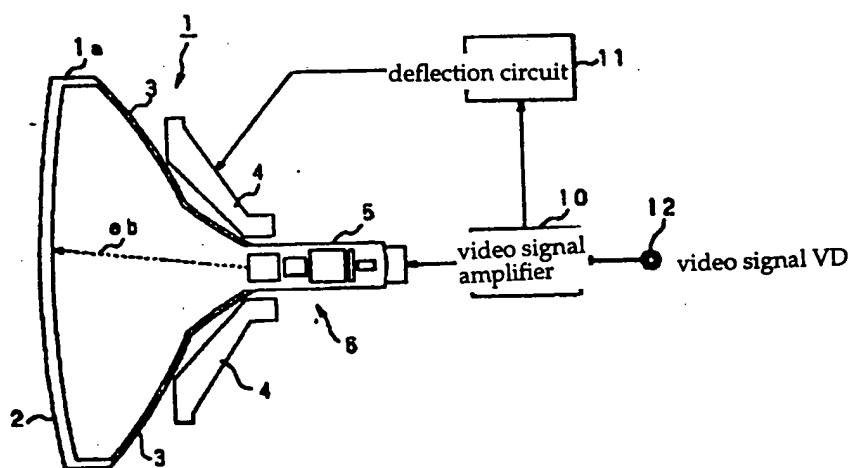
6-7-35 Kitashinagawa Shinagawa-ku, Tokyo-To

(74) Representative : Patent Attorney : Akira Koike (2 others)

**(54) Title of the Invention : Antireflective Filter and Display Equipment****(57) Abstract**

This invention presents an antireflective filter and display unit having an antisoiling effect against hand stain, water stain, etc., and it also has superior slip prevention and abrasion resistance by the effectiveness of above mentioned lubricant.

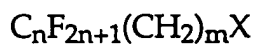
**[Solution Means]** As the antireflective filter of this invention, a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide is provided on a transparent substrate, and at least one of either perfluoropolyether having a terminal polar group, partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group or perfluorocarbon having a terminal polar group is coated onto this antireflective film. Also, as for the display unit 1 of this invention, a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide is provided to a display screen 2 and/or the surface of its front plate, and at least one of either perfluoropolyether having a terminal polar group, partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group or perfluorocarbon having a terminal polar group is coated onto this antireflective film.



**[Claims]**

**[Claim 1]** An antireflective filter which is characterized by providing a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide on a transparent substrate, and coating perfluoropolyether having a terminal polar group onto this antireflective film.

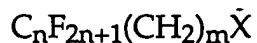
**[Claim 2]** An antireflective filter which is characterized by providing a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide on a transparent substrate, and coating the compound expressed by Chemical Formula 1 onto this antireflective film.

**[Chemical Formula 1]**

(However, X expresses a polar group. Also, n is an integer from 1 to 12, and m is an integer of more than 0).

**[Claim 3]** A display unit which is characterized by providing a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide on a display screen and/or the surface of its front plate, and coating perfluoropolyether having a terminal polar group onto this antireflective film.

**[Claim 4]** A display unit which is characterized by providing a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide on a display screen and/or the surface of its front plate, and coating the compound expressed by Chemical Formula 2 onto this antireflective film.

**[Chemical Formula 2]**

(However, X expresses a polar group. Also, n is an integer from 1 to 12, and m is an integer of more than 0).

**[Detailed Explanation of the Invention]****[0001] [Technological Field of the Invention]**

This invention relates to an antireflective filter comprising an antireflective film possessing durability, heat resistance and impact resistance, and this invention relates to a display unit where the antireflective film is formed on a display screen and/or the surface of its front plate.

**[0002] [Prior Arts]**

In the case of looking at things through transparent material, the reflected light is strong, and when reflected images being clear is troublesome, for instance, when a spectacle lens causes a reflected image called a ghost, flare, etc., it gives discomfort to the eye. Also, mirrors, etc., cause the problem of making its contents unclear due to the reflected light on the glass surface.

[0003] Conventionally the method of coat forming a material having an index of refraction which differs from the substrate on the substrate by the vacuum vapor deposition method is done to prevent reflection. In this case, in order to make the greatest reflection prevention, it has been known that the selection of the thickness of the material coating on the substrate is the most important.

[0004] For instance, in a single layer coating, it has been known that selecting  $1/4$  of the light wavelength or its odd multiple which is the objective for optical thin film of a material possessing a lower index of refraction than the substrate gives minimum reflectance, that is to say, maximum transmittance.

[0005] Here, the optical thin film is the index of refraction of the coating formation material and the product of the film thickness of said film. Furthermore, the formation of an antireflective multilayer is possible, and several proposals with regard to the selection of film thickness in this case have been done (Optical Technology Contact Vol. 9 No. 8, pp17 [1971]).

[0006] On the other hand, the method for forming antireflective film comprising a multilayer by using a liquid composition which satisfies the condition of aforementioned optical thin film is described in Tokkyo Kokai (Laid Open) J.P. Sho. 58 - 46301, Tokkyo Kokai J.P. Sho. 59 - 49501 and Tokkyo Kokai J.P. Sho. 59 - 50401.

[0007] In recent years, an optics article possessing an antireflective property where its substrate is plastic has been designed and utilized by applying its advantages of lightweight safety and handling ease, and for many of them, the structure of film possessing silicon oxide in the surface layer film was adopted.

**[0008] [Problem Solved by the Invention]**

With regard to an antireflective film formed by the vapor deposition method, the coating formation material is mainly inorganic oxide or inorganic halide compound in a plastic substrate, an antireflective film possessing an essentially high surface hardness; on the other hand, there is the disadvantage of easily marking stains such as hand stains, fingerprints, sweat, hair liquid, hair spray, etc., and also, these stains are difficult to remove. Furthermore, it has the problem of marking thick scratches due to poor surface slip.

[0009] Also, there is a problem of distortion occurring in large areas in eyeglass lenses, etc., by spreading rain drop and water splash due to large wettability in water.

[0010] With regard to the antireflective film described in Tokkyo Kokai J.P. Sho. 58 - 46301, Tokkyo Kokai J.P. Sho. 59 - 49501 and Tokkyo Kokai J.P. Sho. 59 - 50401, in order to provide a hard surface hardness, it is necessary to contain more than 30% by weight of inorganic material represented by silica fine particle, etc., in the uppermost surface layer, but the film composition of an antireflective film obtained such as this has the problem of poor surface slipping, causing scratching ease by abrasions from cloth, etc.

[0011] Various surface treatment agents have been proposed and marketed for the purpose of solving these problems, but all of them provide a temporary function by dissolving it in water or various solvents, and therefore they possess no permanence and poor durability.

[0012] Also, forming fluorocarbon resin to add water repellency has been reported in Tokkyo Kokai J.P. Hei. 3 - 266801.

[0013] However, when the surface is treated with this fluorocarbon resin, water repellency certainly increases but it is not enough. Also, it has an insufficient antifriction property or abrasion resistance.

[0014] The objective of this invention is to present an antireflective filter and display unit which has the effectiveness of soiling prevention against hand stain, water stain, etc., and superior slipperiness and abrasion resistance by the effectiveness of a lubricant.

**[0015] [Method for Solving the Problem]**

The present inventor has studied to accomplish the aforementioned objective, and the result is providing a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide on a transparent substrate, and furthermore coating perfluoropolyether having a terminal polar group, perfluorocarbon having a terminal polar

group or partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group onto the surface of the antireflective film, and the effectiveness of soiling prevention against hand stain, water stain, etc., is added, and with that slipperiness and abrasion resistance can be improved by the effectiveness of lubricating this compound.

[0016] The antireflective filter and display unit by this invention were completed on the basis of this information.

[0017] That is to say, the antireflective filter of this invention is characterized by providing a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide on a transparent substrate, and coating at least one of either perfluoropolyether having a terminal polar group, perfluorocarbon having a terminal polar group or partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group onto this antireflective film.

[0018] The display unit of this invention is characterized by providing a single layer or multilayer antireflective film where its main component is silicon dioxide to a display screen and/or the surface of its front plate, and coating at least one of either perfluoropolyether having a terminal polar group, perfluorocarbon having a terminal polar group or partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group onto this antireflective film.

[0019] Here, the antireflective film which is coated onto the antireflective filter or display unit may be a single layer film of  $\text{SiO}_2$  or a multilayer film combined with  $\text{SiO}_2$  film and other inorganic film.

[0020] In the case of multilayer film, the film structure of the material which forms the underlayer of the surface layer film must be experimentally determined by the requirement of its capabilities, for example, heat resistance, antireflective property, reflected light color, durability, surface hardness, etc.

[0021] Also, as the coating method of each inorganic material including the silicon dioxide which forms this antireflective film, the so-called PVD (physical vapor deposition) technology such as vacuum vapor deposition method, ion plating method, sputtering method, etc., can be used.

[0022] As the inorganic material which is suitable for this PVD technology, inorganic oxide such as  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ , and furthermore, a mixture of  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ , etc., can be preferably applied other than  $\text{SiO}_2$ .

[0023] When the antireflective film is a multilayer structure of  $\text{SiO}_2$  film and this inorganic film, the outermost surface layer film of the antireflective film is preferably  $\text{SiO}_2$  film. When it is other than  $\text{SiO}_2$  film, it cannot obtain a sufficient surface hardness, and not only that, improvement in stain resistance and scratch resistance, and furthermore the durability of these capabilities which are the objectives of this invention do not remarkably appear.

[0024] Also, the film thickness of the surface layer film must be respectively determined by the requirement upon the capabilities other than the effectiveness of antireflection; especially to show the maximum effectiveness of antireflection, it is preferable to select  $1/4$  of the light wavelength or its odd multiple which is the objective for the optical thin film of the surface layer film to provide minimum reflectance, that is to say, maximum transmittance.

[0025] On the other hand, the lower layer part of said surface layer film is not especially limited. That is to say, it is possible to coat form the surface layer film directly on the substrate, but for a more remarkable effectiveness of antireflection, coating more than one layer of coating film possessing a higher index of refraction than the surface layer film onto the substrate is effective. Several proposals have been done with regard to the selection of the film thickness and the index of refraction of the antireflective film of this coating layer (Optical Technology Contact Vol. 9, No. 8, pp17, [1971]).

[0026] The present invention is perfluoropolyether having a terminal polar group, perfluorocarbon having a terminal polar group or partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group being coated onto the surface of a single layer or multilayer antireflective film comprising silicon dioxide.

[0027] In these, the perfluoropolyether having a terminal polar group is preferably carboxylate possessing a terminal long chain amino group, but it is not especially limited. Also, the molecular weight of the perfluoropolyether having a terminal polar group is not especially limited, but it has an average molecular weight of 500 to 10000, and a molecular weight of 600 to 5000 is especially preferable from the viewpoint of stability and handling ease.

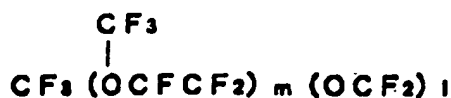
[0028] The repeating unit structure of perfluoropolyether in this invention is shown by the structural formula below, but it is not especially limited.

[0029] That is to say, the monofunctional perfluoropolyether is represented by Chemical Formulas 3 to 5.

[0030] [Chemical Formula 3]



[0031] Chemical Formula 4]

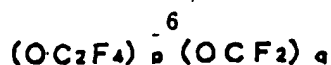


[0032] Chemical Formula 5]



[0033] Also, the multifunctional perfluoropolyether is represented by Chemical Formula 6.

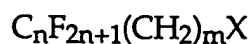
[0033] Chemical Formula 6]



[0035] However, in Chemical Formulas 3 to 6, l, m, n, k, p and q are integers of more than 1.

[0036] On the other hand, the perfluorocarbon having a terminal polar group or the partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group are expressed by Chemical Formula 7.

[0037] [Chemical Formula 7]





(However, X expresses the polar group. Also, n is an integer from 1 to 12, m is an integer of more than 0).

[0038] As the polar group X in this Chemical Formula 7, for instance, there are amino group, amine, amide group, imide group, carboxyl group, mercapto group, hydroxyl group, alkoxy carbonyl group, carboxylic acid anhydride, ether group, carboxylic acid amine salt, ester group, hydroxyl group, alkoxy silano group, alkoxy titano group, etc. (Translator's Note: hydroxyl group occurs twice.) In these, carboxylate or amine possessing a terminal long chain amino group are preferred from the viewpoint of the adsorption characteristics of the  $\text{SiO}_2$  film. However, in the case of perfluorocarbon ( $m=0$ ), the mercapto group, amine and hydroxyl group are not desirable because hydrogen bonding occurs.

[0039] The perfluorocarbon part or partially fluorinated hydrocarbon part which is the hydrophobic group decreases the surface energy of the antireflective film by containing fluorine and increases water repellency.

[0040] The chain number of the fluorocarbon is regulated to 1 to 12 in this hydrophobic group part. The effectiveness of lowering the surface energy is small when the chain number n of this fluorocarbon is small, and it cannot sufficiently improve the water repellency of the antireflective film. Also, synthesis becomes difficult when this number n is large, and it is actually difficult to obtain. Furthermore, a more preferable range of the chain number n of the fluorocarbon is 3 to 12.

[0041] Also, especially when hydrophobic group is partially fluorinated hydrocarbon, the carbon number m of the hydrocarbon chain is preferably 6 to 30 from the viewpoint of stability, solubility in solvent, handling ease, etc., furthermore, it is preferably 12 to 22. Also, it is preferably 12 to 20 in consideration of easy synthesis. When the carbon number m of the hydrocarbon chain is in this range, the trifluorocarbon is oriented on the uppermost surface by said partially fluorinated hydrocarbon. The surface energy of the antireflective film is further decreased by this, and water repellency is improved. Furthermore, the orientation by the usage of fluorocarbon resin which is conventionally used for the surface treatment of antireflective film does not occur, and the aforementioned functions cannot be obtained.

[0042] The film thickness of the coating comprising this perfluoropolyether, partially fluorinated hydrocarbon and perfluorocarbon is not especially limited, but it is preferably 0.5 nm to 10 nm to balance the antireflective property and stationary contact angle against water and due to the relationship with surface hardness.

[0043] Next, the method which uses ordinary coating work is applicable as the coating method, but spin coating, dip coating, curtain flow coating, spray coating, etc., are preferably used from the viewpoint of the uniformity of the effectiveness of antireflection and to control the antireflection interference color. Also, the method for film coating where paper, cloth, etc., are impregnated with liquid is also preferably used from the viewpoint of workability.

[0044] This organic containing hardening substance is usually coated by diluting with a volatile solvent. And the solvent is not especially limited, but it must be determined by considering the stability of the composition, its wettability to  $\text{SiO}_2$  film, volatility, etc. In the case of perfluoropolyether or perfluorocarbon which does not contain a long chain hydrocarbon, it is limited to freon (Translator's Note : the Japanese says "flon") or perfluoroalkane series solvent.

The partially fluorinated hydrocarbon containing the long chain hydrocarbon is one or more than two kinds of ordinary organic solvent including hydrocarbon solvent, etc., and can be used in combination.

[0045] The plastic substrate in this invention is not limited if the substrate is comprised of organic polymer. Especially polymethyl methacrylate and its copolymer, di(metha) acrylate polymer of polycarbonate, diethylene glycol bisallyl carbonate (CR-39) and (bromination) bisphenol A, and its copolymer, polymer of urethane modified monomer of mono(metha) acrylate of (bromination) bisphenol A, and its copolymer, polyester especially polyethylene terephthalate, polyethylene naphthalate and unsaturated polyester, acrylonitrile-styrene copolymer, vinyl chloride, polyurethane, epoxy resin, etc., are especially preferable from the viewpoint of the optical properties of transparency, index of refraction, dispersion, etc., and the physical properties of impact resistance, heat resistance, durability, etc. Also, aramid (aromatic group polyamide) series resin can possibly be used.

[0046] Furthermore, aforesaid plastic substrate coated with a coating material such as hard coating, etc., can also be preferably applied to the antireflective film.

[0047] The physical properties of adhesive property, hardness, chemical resistance, durability, dye affinity, etc., can be increased by the coating material where the underlayer of the antireflective film by this invention is comprised of inorganic material.

[0048] Various materials which are known as surface high hardening coatings of plastic can be used to increase hardness (Tokkyo Koho No. J.P. Sho. 50 - 28092, Tokkyo Koho No. J.P. Sho. 50 - 28446, Tokkyo Koho No. J.P. Sho. 50 - 39449, Tokkyo Koho No. J.P. Sho. 51 - 24368, Tokkyo Kokai No. J.P. Sho. 52 - 112698 and Tokkyo Koho No. J.P. Sho. 57 - 2735). Furthermore, it may be an acrylic series crosslinked product obtained from (metha) acrylic acid, pentaerythritol, etc.

[0049] Furthermore, at the time the aforesaid perfluoropolyether, perfluorocarbon or partially fluorinated hydrocarbon is coated, the surface of the antireflective film which will be coated is preferably cleaned. Soil removal with surfactant, furthermore, degreasing with organic solvent, steam cleaning with freon, etc., are applied in the case of cleaning.

Also, the application of various pretreatments is an effective means to improve adhesive property and durability. Especially, as methods which are desirably used, there are chemical treatments such as activating gas treatment, acid, alkali, etc.

[0050] The antireflective filter obtained by the present invention has the advantages of not soling easily and soiling is not conspicuous compared to conventional antireflective film. Furthermore, soling is easy to remove, or it is not easily scratched due to sufficient surface slip; in addition to this, it has durability with regard to wear, and is therefore used as a display element.

#### [0051] [Practical Example of the Invention]

Hereinafter, the present invention will be explained by the concrete practical examples, but this invention is not limited by these examples.

[0052] The Practical Examples are applied to a display unit which is equipped with a cathode ray tube (hereinafter referred to as CRT). As a display unit which uses a CRT such as this, for instance, the basic structure of the principal part of the display unit which uses a monochromatic CRT is as shown in Diagram 1.

In this diagram, the CRT 1 possesses a panel part 2 where its internal part is maintained a vacuum and its internal surface is coated with phosphor, a funnel part 3 which maintains an electron beam transit gap equipotentially by the conductive film provided to the internal surface and with that forms a high withstand voltage smooth condenser between the outer

surface conductive film, and a neck part 5 where its internal part is provided with an electron gun 6.

[0053] The video signal VD which is supplied through the terminal 12 is amplified by the video amplifier 10, and is sent to the electron gun 6. The electron beam ed which responds to the video signal VD is discharged from said electron gun 6. Also, the deflection circuit 11 drives the deflection yoke 4 according to the horizontal and vertical synchronization signal which are removed from the video signal VD in the video amplifier 10.

The electron beam ed discharged from the aforesaid electron gun 6 changes orbit by the magnetic field which forms from the deflection yoke 4 driven by the aforesaid deflection circuit 11, and while scanning the fluorescent surface of the internal surface of the above mentioned panel part 2, the phosphor of said fluorescent surface is emitted. Furthermore, the scan direction of the electron beam ed in Diagram 1 becomes the direction vertical to the paper plane.

[0054] In a display unit such as this, a single layer or multilayer antireflective film having a main component of silicon dioxide is provided on the display screen and/or on the surface of the front plate, and at least one of either perfluoropolyether having a terminal polar group, perfluorocarbon having a terminal polar group and partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group is coated on the surface of said antireflective film.

[0055] It is concretely produced by the Practical Examples shown below.

[0056] In the Practical Examples, aforesaid coating was formed on aforesaid display screen 2 which is the panel part of the CRT 1, but the present invention may be formed with the film on the front plate of aforesaid display screen 2, furthermore, it may be coated onto both aforesaid display screen 2 and aforesaid front plate. Also, the present invention can be widely applied to liquid crystal display, plasma display, light emitting diode display, etc., other than display units possessing a CRT.

[0057] [Practical Examples]

Following, the production method of the antireflective filter will be concretely explained by the Practical Examples. However, part is part by weight.

[0058] First, the antireflective film is formed as follows.

**[0059] [Preparation of the Antireflective Film]**

A transparent polyethylene terephthalate (PET) film possessing a thickness of 100  $\mu\text{m}$  was used as the substrate. ITO possessing a thickness of 120 nm was preparatory vapor deposited on one surface of this polyethylene terephthalate (PET) by the vacuum deposition method as the antireflective film, and  $\text{SiO}_2$  film was formed on it at a thickness of 20 nm by vapor deposition.

[0060] The effectiveness of the surface treatment of an antireflective film formed such as this was examined.

**[0061] [Practical Example 1]**

380 parts by weight of hexane and 20 parts by weight of alcohol were respectively added to 0.4 parts by weight of the perfluoropolyether (lubricant : 1 average molecular weight 2000) shown in Table 1, and an uniform solution was prepared by mixing, furthermore, filtration was done by the usage of a membrane filter and a coating composition was obtained.

[0062] The coating composition was coated onto the surface of antireflective film by dip coating at a pull up rate of 5 cm/minute, and an optical component possessing an antireflective property was obtained.

**[0063] [Practical Example 2 to Practical Example 10]**

The coating treatment of antireflective film was done in a manner similar to Practical Example 1 except the lubricant 2 to the lubricant 10 shown in Table 1 were used instead of lubricant 1.

**[0064] [Practical Example 11 to Practical Example 20]**

The coating treatment of the antireflective film was done in a manner similar to Practical Example 1 except the lubricant 11 to the lubricant 20 shown in Table 2 were used instead of lubricant 1.

**[0065] [Comparative Example 1]**

It is an example in which the coating treatment of the antireflective film was not done.

**[0066] [Comparative Example 2 to 5]**

The coating treatment of the antireflective film was done a manner similar to Practical Example 1 except the compounds shown in Table 3 were used instead of the lubricant 1.

[0067] The antireflective film to which these coating treatments were done were evaluated, and the results are shown below.

[0068] [(a) stain resistance test]

5 ml of tap water was dropped onto the filter surface, and the filter was allowed to stand for 48 hours at room temperature, and the residual state of the water stain wiped off with a cloth was observed. A removable water stain is satisfactory, and a water stain which was unable to be removed is poor.

[0069] [(b) surface slipperiness]

The caught condition when the surface was scratched with a pencil was evaluated. The determination method is as follows.

In Tables 1 to 3 below, O, Δ and X show the meanings explained below.

O=it was not caught

Δ= it was caught with strong rubbing

X=it was caught with weak rubbing

[0070] [(c) abrasion resistance test]

An antireflective film was rubbed 30 times with 10000, 200 g load of steel wool, and the film was evaluated.

O=no scratches at all

Δ=small scratches

X=many scratches

[0071] [(d) attachment of hand stains]

The attachment of hand stains was evaluated with a visual inspection.

[0072] O=attached hand stains were not seen

Δ=attached hand stains were removed easily

X=attached hand stains were seen

The evaluation results above and the structure of the lubricant are shown in Table 1 to Table 3. Furthermore, the average molecular weight of the lubricants 1 to 10 shown in Table 1 was 2000.

[0073] [Table 1]

	lubricant	molecular structure	stain resistance	slipperiness	abrasion resistance test	resistance to hand stains
Practical Example 1	lubricant 1	$\text{RN}^+\text{H}_3\text{O}^-\text{OCCF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_m\text{CF}_2\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}$	good	○	○	○
Practical Example 2	lubricant 2	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}$	good	○	○	○
Practical Example 3	lubricant 3		good	○	○	○
Practical Example 4	lubricant 4	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}_1$	good	○	○	○
Practical Example 5	lubricant 5	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}_2$	good	○	○	○
Practical Example 6	lubricant 6	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}_3$	good	○	○	○
Practical Example 7	lubricant 7	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}_4$	good	○	○	○
Practical Example 8	lubricant 8	$\text{F}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}_5$	good	○	○	○
Practical Example 9	lubricant 9	$\text{HOCH}_2\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_m\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$	good	○	Δ	○
Practical Example 10	lubricant 10	$\text{HOCOCF}_2(\text{CF}_2\text{O})_n(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_m\text{CF}_2\text{COOH}$	good	○	Δ	○

Here,  $\text{R}=\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ;  $\text{R}_1=\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ;  $\text{R}_2=\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ;  $\text{R}_3=\text{C}_{18}\text{H}_{33}$ ;  $\text{R}_4=\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{R}_5=\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{C}_6\text{H}_{11}$

[0074] [Table 2]

	lubricant	molecular structure	stain resistance	slipperiness	abrasion resistance test	resistance to hand stains
Practical Example 11	lubricant 11	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{NH}_2$	good	○	○	○
Practical Example 12	lubricant 12	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COOH}$	good	○	○	○
Practical Example 13	lubricant 13	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{SH}$	good	○	○	○
Practical Example 14	lubricant 14	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$	good	○	○	○
Practical Example 15	lubricant 15	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$	good	○	○	○
Practical Example 16	lubricant 16	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	good	○	○	○
Practical Example 17	lubricant 17	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CONH}_2$	good	○	○	○
Practical Example 18	lubricant 18	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COO}^-\text{N}^+\text{H}_3\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	good	○	○	○
Practical Example 19	lubricant 19	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CONH}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	good	○	Δ	○
Practical Example 20	lubricant 20	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{COOCH}_3$	good	○	Δ	○

[0076] [Table 3]

	surface coating agent used in the Comparative Examples	stain resistance	slipperiness	abrasion resistance test	attachment of hand stains
Comparative Example 1	no coating agent	poor	X	X	X
Comparative Example 2	polytetrafluoroethylene	good	Δ	X	○
Comparative Example 3	polyvinylidene fluoride	good	Δ	X	○
Comparative Example 4	tetrafluoroethylene-ethylene copolymer	good	Δ	X	○
Comparative Example 5	chlorotrifluoroethylene-ethylene copolymer	good	Δ	X	Δ



[0076] Perfluoropolyether having a terminal polar group such as this was used in Practical Examples 1 to 10, and partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group was used in Practical Examples 11 to 16. Also, perfluorocarbon having a terminal polar group was used in Practical Examples 17 to 20.

The antireflective film treated with these compounds in Practical Examples 1 to 20 possessed superior stain resistance, slip resistance, adhesion resistance, and hand stains did not attach easily.

[0077] The antireflective films treated with the compounds in Comparative Examples 1 to 5 possessed inferior stain resistance, slip resistance, abrasion resistance, and hand stains easily attached.

[0078] Perfluoropolyether having a terminal polar group, partially fluorinated hydrocarbon having a terminal polar group and perfluorocarbon having a terminal polar group have the effectiveness of preventing soiling such as water stain, hand stain, etc., on antireflective film, and also, it was found that slipperiness and abrasion resistance could be improved by providing lubrication to the antireflective film.

[0079] [Effectiveness of the Invention]

In order to clarify the explanation above, with regard to the antireflective filter of this invention, a single layer or multilayer antireflective film comprising a main component of silicon dioxide is provided on a transparent substrate, and perfluoropolyether having a terminal polar group is coated onto this antireflective film, and therefore the following effectivenesses can be obtained.

- [0080] (1) Soiling such as fingerprints, hand stains, etc., do not easily attach, and soiling does not clearly show.
- (2) Dried water stains are easily removable.
- (3) Surface slipperiness is satisfactory.
- (4) Soiling such as dust, etc., does not easily attach, and it is easy to use.
- (5) It has durability against friction or abrasion.

[0081] On the other hand, with regard to the display unit of this invention, aforesaid coating is formed on the display screen and/or the surface of its front plate, and therefore the effectivenesses (1) to (5) described above can be obtained.

[Brief Explanation of the Diagrams]

[Diagram 1] The structural example of the display unit applied the present invention is shown in Diagram 1.

[Explanation of the Reference Signs]

1...CRT (cathode ray tube)

2...panel part (display screen)

[Diagram 1]

